

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090658 A1

(51) 国際特許分類: D01F 6/92, A41G 3/00,
C09K 21/02, 21/08, 21/10, 21/12, 21/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004944

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 18 日 (18.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-087035 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 敏幸 (MA-SUDA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒6760806 兵庫県高砂市米田町塩市2-0-12 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT ARTIFICIAL POLYESTER HAIR

(54) 発明の名称: 難燃性ポリエステル系人工毛髪

(57) Abstract: An artificial polyester hair which retains the fiber properties inherent in general polyester fibers, such as heat resistance and strength/elongation, is excellent in suitability for setting, transparency, and touch feeling, and has satisfactory flame retardancy. The flame-retardant artificial polyester hair, which retains fiber properties such as heat resistance and strength/elongation and is excellent in suitability for setting, transparency, and touch feeling, is characterized by being obtained by melt-spinning a resin composition obtained by melt-kneading a polyester together with a brominated flame retardant, the brominated flame retardant having a melting point of 160-320°C and a 5% heating loss temperature of 220-450°C or the brominated flame retardant being a mixture of a brominated flame retardant (b1) having a 5% heating loss temperature of 220-310°C and a brominated flame retardant (b2) having a 5% heating loss temperature of 310°C or higher.

(57) 要約: 通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、セット性、透明性、触感に優れ、良好な難燃性を有するポリエステル系人工毛髪を提供する。ポリエステルに臭素含有難燃剤を溶融混練して得られる樹脂組成物であって、臭素含有難燃剤の融点が160°C~320°Cであり、かつ5%加熱減量温度が220°C~450°Cである臭素含有難燃剤を混合した組成物、さらには臭素含有難燃剤が、5%加熱減量温度が220°C~310°Cの臭素含有難燃剤(b1)と5%加熱減量温度が310°C以上の臭素含有難燃剤(b2)の混合物である組成物を溶融紡糸することにより、耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、セット性、透明性、触感に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪を得ることを特徴とする。

WO 2005/090658 A1

明 細 書

難燃性ポリエステル系人工毛髪

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリエステルに臭素含有難燃剤を熔融混練して得られる組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪に関する。

背景技術

- [0002] ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルからなる繊維は、高融点、高弾性率で優れた耐熱性、耐薬品性を有していることから、カーテン、敷物、衣料、毛布、シーツ地、テーブルクロス、椅子張り地、壁装材、人工毛髪、自動車内装資材、屋外用補強材、安全ネットなどに広く使用されている。
- [0003] 一方、かつら、ヘアウィッグ、付け毛、ヘアバンド、ドールヘアなどの頭髮製品においては、従来、人毛や人工毛髪(モダクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維)などが使用されてきている。しかし、人毛の提供は困難になってきており、人工毛髪の重要性が高まってきている。人工毛髪素材として、難燃性の特長を生かしてモダクリルが多く使用されてきたが、耐熱温度の点では不十分であった。近年になり、耐熱性に優れたポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルを主成分とする繊維を用いた人工毛髪繊維が提案されるようになってきた。しかしながら、人工毛髪素材として使用するにあたっては、安全性の観点から難燃性付与が必要となってきた。従来のポリエステル繊維は、易燃性であるため、ポリエステル繊維の難燃性を向上させようとする試みは種々なされており、たとえばリン原子を含有する難燃性モノマーを共重合させたポリエステルからの繊維にする方法や、ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法などが知られている。
- [0004] 前者の難燃性モノマーを共重合させる方法としては、たとえば、リン原子が環員子となっていて熱安定性の良好なリン化合物を共重合させる方法(特許文献1)、また、カルボキシホスフィン酸を共重合させる方法(特許文献2)、ポリアリレートを含むポリエステルにリン化合物を配合または共重合させる方法(特許文献3)などが提案されている。前記難燃化技術を人工毛髪に適用したものとしては、たとえばリン化合物を共

重合させたポリエステル繊維が提案されている(特許文献4)。しかしながら、人工毛髪には高い耐燃性が要求されるため、これらの共重合ポリエステル繊維を人工毛髪に使用するには、その共重合量を多くしなければならず、その結果、ポリエステルの耐熱性が大幅に低下し、熔融紡糸が困難になったり、火炎が接近した場合、着火・燃焼はしないが、熔融・ドリップするという別の問題が発生する。

[0005] 一方、後者の難燃剤を含有させる方法としては、ポリエステル繊維に、微粒子のハロゲン化シクロアルカン化合物を含有させる方法(特許文献5)、臭素原子含有アルキルシクロヘキサンを含有させる方法(特許文献6)などが提案されている。前記ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法では、十分な耐燃性を得るために、含有処理温度を150℃以上の高温にすることが必要であったり、含有処理時間を長時間にする必要があったり、あるいは大量の難燃剤を使用しなければならないといった問題があり、繊維物性の低下や生産性の低下、製造コストがアップするなどの問題が発生する。

[0006] このように、従来のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、セット性、難燃性に優れた人工毛髪は、いまだ得られていないのが実状である。

特許文献1: 特公昭55-41610号公報

特許文献2: 特公昭53-13479号公報

特許文献3: 特開平11-124732号公報

特許文献4: 特開平3-27105号公報

特許文献5: 特公平3-57990号公報

特許文献6: 特公平1-24913号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前述のごとき従来の問題を解決し、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、セット性、透明性、触感に優れ、良好な難燃性を有するポリエステル系人工毛髪を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリエステル

および特定の融点および5%加熱減量温度を有する臭素含有難燃剤を溶融混練することにより得られる組成物を溶融紡糸することにより、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、セット性、触感に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、下記に関する。

(1) ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなるポリエステル(A) 100重量部に対し、融点が160℃～320℃であり、かつ、5%加熱減量温度が220～450℃である臭素含有難燃剤(B) 5～30重量部を溶融混練して得られる組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(2) ポリアルキレンテレフタレートが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマーである(1)記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(3) 臭素含有難燃剤(B)が、5%加熱減量温度が220～310℃である臭素含有難燃剤(b1)と5%加熱減量温度が310～450℃である臭素含有難燃剤(b2)の混合物であり、(b1)と(b2)との混合比(重量比)が20/80～80/20である(1)または(2)記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(4) 臭素含有難燃剤(B)が、ヘキサブロモシクロドデカン、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモ無水フタル酸、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマー、ポリ-4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジブロモフェニル)カーボネート、1, 2-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)エタン、2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジンおよびビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)スルホンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃剤である、(3)記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(5) (3)記載の(b1)成分が、ヘキサブロモシクロドデカン、ジジブロモネオペンチルグリコール、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、エチレンジブロマイド-4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジブロモフェノール)縮合物、トリス(2, 3-ジブロモプロ

ピル)イソシアヌル酸、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモ無水フタル酸、テトラブロモフタル酸ジアルキル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、1, 2-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)エタンおよびオクタブロモジフェニルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃剤であり、(b2)成分が、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマー、ポリ-4, 4-イソプロピリデンビス(2, 6-ジブロモフェニル)カーボネート、ペンタブロモベンジルアクリレート重合体、臭素化ポリスチレン、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、テトラデカブロモジフェニルフェノキシベンゼン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)スルホンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃剤である、難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(6)前記ポリエステル(A)および臭素含有難燃剤(B)に、さらに、難燃助剤(C)を混合して得られる組成物から形成された、(1)〜(5)のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(7)難燃助剤(C)が、三酸化アンチモン化合物、五酸化アンチモン化合物およびアンチモン酸ナトリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項6記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(8)難燃性ポリエステル系人工毛髪が非捲縮生糸状である、(1)〜(7)のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(9)難燃性ポリエステル系人工毛髪が原着されている、(1)〜(8)のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

(10)難燃性ポリエステル系人工毛髪の単繊維繊度が10〜100dtexである、(1)〜(9)のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

発明の効果

[0010] 本発明によると、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、セット性、透明性、触感に優れ、良好な難燃性を有するポリエステル系人工毛髪が

得られる。

- [0011] 本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪は、ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなるポリエステル(A)および臭素含有難燃剤(B)を熔融混練により得られる組成物を熔融紡糸した繊維である。
- [0012] 本発明に用いられるポリエステル(A)に用いられるポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、および/または、これらのポリアルキレンテレフタレートを主体とし、少量の共重合成分を含有する共重合ポリエステルがあげられる。ポリアルキレンテレフタレートとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが、入手の容易性、コストの点から、特に好ましい。
- [0013] 前記主体とするとは、80モル%以上含有することをいう。
- [0014] 前記共重合成分としては、例えば、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの多価カルボン酸、それらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸、その誘導体、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、4-ヒドロキシ安息香酸、 ϵ -カプロラクトンなどがあげられる。
- [0015] 前記共重合ポリエステルは、通常、主体としたテレフタル酸および/またはその誘導体(例えば、テレフタル酸メチル)と、アルキレングリコールとの重合体に少量の共重合成分を含有させて反応させることにより製造するのが、安定性、操作の簡便性の点から好ましい。ただし、主体としたテレフタル酸および/またはその誘導体(例えば、テレフタル酸メチル)と、アルキレングリコールとの混合物に、さらに少量の共重合成

分であるモノマーまたはオリゴマー成分を含有させたものを重合させることにより製造してもよい。

- [0016] 前記共重合ポリエステルは、主体としたポリアルキレンテレフタレートの主鎖および／または側鎖に前記共重合成分が重縮合していればよく、共重合の仕方などには特別な限定はない。
- [0017] 前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなどがあげられる。
- [0018] 前記ポリアルキレンテレフタレートおよび共重合ポリエステルは、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、およびそれらの共重合ポリエステル(ポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなど)が好ましく、これらは2種以上混合したものも好ましい。
- [0019] 本発明で用いられるポリエステル(A)の固有粘度としては、0.5-1.4が好ましく、さらには0.6-1.2が好ましい。ポリエステル(A)の固有粘度が0.5未満の場合、得られる繊維の機械的強度が低下する傾向があり、1.4を超えると、分子量の増大に伴い熔融粘度が高くなり、熔融紡糸が困難になったり、繊度が不均一になる傾向がある。
- [0020] 本発明で用いられる臭素含有難燃剤(B)は、融点が160℃-320℃であり、かつ5%加熱減量温度が220-450℃であることが、熔融紡糸後の繊維物性、難燃性を維持できる点で好ましい。
- [0021] 臭素含有難燃剤(B)の融点が160℃未満では、延伸、熱処理時やカールセット時に繊維の融着が起こったり、耐熱性やアイロンセット性が低下する傾向がある。融点が320℃を超えると、ポリエステルとの熔融混練時に臭素含有難燃剤(B)が熔融しな

いため、機械的特性の低下や紡糸加工時の糸切れが発生したり、繊維の外観を損ねたりする傾向がある。

[0022] 臭素含有難燃剤(B)の5%加熱減量温度が220℃未満では、熔融混練および熔融紡糸時に難燃剤が分解するため、繊維物性、難燃性が低下する傾向があり、450℃を超えると、接炎時に難燃剤よりポリエステル分解が早くなるため、難燃効果が発現され難くなる傾向がある。

[0023] 融点が160℃～320℃であり、かつ5%加熱減量温度が220～450℃である臭素含有難燃剤の具体例としては、例えば、ヘキサブロモシクロデカン、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモ無水フタル酸、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマー、ポリ-4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジブロモフェニル)カーボネート、1, 2-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)エタン、2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)スルホンなどが挙げられる。なかでも、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマーが、繊維物性への影響が小さく、十分な難燃性が得られる点で好ましい。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] また、本発明で用いられる臭素含有難燃剤(B)として、5%加熱減量温度が220～310℃である臭素含有難燃剤(b1)と5%加熱減量温度が310～450℃である臭素含有難燃剤(b2)を混合使用することは、(b1)のみを使用した場合には、ポリエステルの分解より低温で分解するため、着火を抑制し、難燃性が得られるが、熔融混練、熔融紡糸時に(b1)の分解が起こり、繊維物性、難燃性の低下する場合があるのに対し、(b2)を併用することにより、(b1)の使用量を低減でき、分解温度が高いことから、繊維物性、難燃性を確保し易くなる点で好ましい。

[0025] 臭素含有難燃剤(B)として(b1)成分と(b2)成分の混合物を用いる場合には、それぞれ以下のようなものがあげられる。5%加熱減量温度が220～310℃である臭素含有難燃剤(b1)としては、例えば、ヘキサブロモシクロデカン、ジブロモネオペン

チルグリコール、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート、エチレンジブロマイドー4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジプロモフェノール)縮合物、トリス(2, 3-ジプロモプロピル)イソシアヌル酸、ペンタプロモトルエン、ヘキサプロモベンゼン、テトラプロモ無水フタル酸、テトラプロモフタル酸ジアルキル、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、1, 2-ビス(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ)エタン、オクタプロモジフェニルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃剤が挙げられ、5%加熱減量温度が310℃以上である臭素含有難燃剤(b2)としては、たとえば、デカプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジプロモプロピルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマー、ポリ-4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジプロモフェニル)カーボネート、ペンタプロモベンジルアクリレート重合体、臭素化ポリスチレン、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、オクタプロモトリメチルフェニルインダン、テトラデカプロモジフェニルフェノキシベンゼン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)スルホンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃剤が挙げられる。なかでも、(b1)としてトリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、1, 2-ビス(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ)エタンのいずれかと、(b2)としてテトラプロモビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマー、ポリ-4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジプロモフェニル)カーボネート、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、オクタプロモトリメチルフェニルインダンのいずれかとの組合せが、繊維物性への影響が小さく、良好な難燃性が得られるの点から好ましい。

- [0026] 本発明における臭素含有難燃剤での(b1)成分と(b2)成分の混合比(重量比)は、20/80〜80/20が好ましく、25/75〜75/25がより好ましく、30/70〜70/30がさらに好ましい。(b1)の混合比率が20重量%未満では、初期の接炎で着火する傾向があり、80重量%を超えると、繊維物性が低下する傾向がある。

- [0027] 本発明における臭素含有難燃剤(B)の使用量は、ポリエステル(A)100重量部に対し、5〜30重量部が好ましく、6〜25重量部がより好ましく、7〜20重量部がさらに好ましい。臭素含有難燃剤(B)の使用量が5重量部未満では、難燃効果が得られ難くなる傾向があり、30重量部を超えると、機械的特性、耐熱性、耐ドリップ性が損なわれる傾向がある。
- [0028] 本発明においては、臭素含有難燃剤(B)を使用することより、良好な難燃性を発現することができるが、さらに難燃助剤(C)を配合することにより、さらに難燃性を高めることができる。
- [0029] 本発明に用いられる難燃助剤(C)には、特に限定はなく、一般に用いられている難燃助剤であれば使用することができるが、難燃性の向上、繊維物性、加工安定性の点から、アンチモン化合物を使用することが好ましい。
- [0030] 本発明に用いられるアンチモン系難燃助剤にはとくに限定はなく、例えば、三酸化アンチモン化合物、五酸化アンチモン化合物、アンチモン酸ナトリウムが挙げられる。
- [0031] 本発明に用いられる難燃助剤(C)の粒径は特に限定されないが、0.02〜5 μ mが好ましく、0.02〜3 μ mがより好ましく、0.02〜1 μ mがさらに好ましい。また、必要に応じてエポキシ化合物、シラン化合物、イソシアネート化合物、チタネート化合物等で表面処理されてもよい。
- [0032] 本発明に用いられる難燃助剤(C)の使用量は、ポリエステル(A)100重量部に対し、0.1〜5重量部が好ましく、0.2〜3重量部がより好ましく、0.3〜2重量部がさらに好ましい。難燃助剤(C)の使用量が0.1重量部未満では、難燃効果の向上が小さくなる傾向があり、5重量部を超えると、外観性、色相および発色性が損なわれる傾向がある。
- [0033] 本発明に使用するポリエステル系組成物は、例えば、各成分をドライブレンドした後、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練することにより製造することができる。
- [0034] 前記混練機の例としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどがあげられる。これらのうちでは、二軸押出機が、混練度の調整、操作の簡便性の点から好ましい。
- [0035] 例えば、スクリー径45mmの二軸押出機を用いて、バレル温度を260〜300℃と

し、吐出量50〜150kg/hr、スクリー回転数150〜200rpmで熔融混練し、ダイスよりストランドを引取、水冷した後に、ストランドカッターを用いてペレット化して、本発明の組成物を得ることができる。

- [0036] 本発明のポリエステル系人工毛髪は、前記ポリエステル系組成物を通常の熔融紡糸法で熔融紡糸することにより製造することができる。
- [0037] すなわち、例えば、押出機、ギアポンプ、口金などの温度を270〜310℃とし、熔融紡糸し、紡出糸条を加熱筒に通過させた後、ガラス転移点以下に冷却し、50〜5000m/分の速度で引き取ることにより紡出糸条が得られる。また、紡出糸条を冷却用の水を入れた水槽で冷却し、繊度のコントロールを行なうことも可能である。加熱筒の温度や長さ、冷却風の温度や吹付量、冷却水槽の温度、冷却時間、引取速度は、吐出量および口金の孔数によって適宜調整することができる。
- [0038] 得られた紡出糸条は熱延伸されるが、延伸は紡出糸条を一旦巻き取ってから延伸する2工程法および、巻き取ることなく連続して延伸する直接紡糸延伸法のいずれの方法によってもよい。熱延伸は、1段延伸法または2段以上の多段延伸法で行なわれる。熱延伸における加熱手段としては、加熱ローラ、ヒートプレート、スチームジェット装置、温水槽などを使用することができ、これらを適宜併用することもできる。
- [0039] 本発明における難燃性ポリエステル系人工毛髪には、必要に応じて、耐熱剤、光安定剤、蛍光剤、酸化防止剤、静電防止剤、顔料、可塑剤、潤滑剤などの各種添加剤を含有させることができる。特に顔料を含有させることにより、原着繊維を得ることができる。
- [0040] 本発明により得られる難燃性ポリエステル系人工毛髪は、非捲縮生糸状の繊維であり、その繊度は、通常、10〜100dtex、さらには20〜90dtexであるものが、人工毛髪に適している。また、人工毛髪としては、160〜200℃で美容熱器具（ヘアーアイロン）が使用できる耐熱性を有しており、着火しにくく、自己消火性を有していることが好ましい。
- [0041] 本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪が原着されている場合、そのまま使用することができるが、原着されていない場合、通常のポリエステル系繊維と同様の条件で染色することができる。染色に使用される顔料、染料、助剤などとしては、耐候性お

よび難燃性のよいものが好ましい。

[0042] 本発明における難燃性ポリエステル系人工毛髪は、美容熱器具（ヘアーアイロン）を用いたカールセット性に優れ、カールの保持性にも優れる。さらに、繊維表面処理剤、柔軟剤などの油剤を使用し、触感、風合を付与して、より人毛に近づけることができる。

[0043] 本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪は、モダアクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ナイロン繊維など、他の人工毛髪素材と併用してもよいし、人毛と併用してもよい。

発明を実施するための最良の形態

[0044] 次に、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0045] 下記実施例で示される特性値の測定法は、以下のとおりである。

（強度および伸度）

引張圧縮試験機（インテスコ社製、INTESCO Model201型）を用いて、フィラメントの引張強伸度を測定する。長さ40mmのフィラメント1本をとり、フィラメントの両端10mmを、接着剤を糊付けした両面テープを貼り付けた台紙（薄紙）で挟み、一晚風乾させて、長さ20mmの試料を作製する。試験機に試料を装着し、温度24℃、湿度80%以下、荷重1/30gF×繊維度（デニール）、引張速度20mm/分で試験を行ない、破断時の引張強度および伸度を測定する。同じ条件で試験を10回繰り返し、平均値をフィラメントの強伸度とする。

（透明性）

長さ30cm、総繊維度10万dtexのトウフィラメントを太陽光のもと、目視により評価する。

[0046] ○：透明感があり、色の深み（鮮やかさ）がある

△：若干不透明感（曇り）がある

×：不透明感があり、色の深みがない

（触感）

長さ30cm、総繊度10万dtexのトウフィラメントを手で触り、フィラメント表面のベタツキ感を評価する。

- [0047] ○:ベタツキ感なし
 △:若干ベタツキ感がある
 ×:ベタツキ感がある

(難燃性)

繊度約50dtexのフィラメントを150mmの長さに切り、0.7gを束ね、一方の端をランプで挟んでスタンドに固定して垂直に垂らす。有効長120mmの固定したフィラメントに20mmの炎を3秒間接炎させ、燃焼させて評価する。

- [0048] ◎:残炎時間が0秒(着火しない)
 ○:残炎時間が3秒未満
 △:残炎時間が3〜10秒
 ×:残炎時間が10秒以上

(限界酸素指数)

16cm/0.25gのフィラメントを秤量し、端を軽く両面テープでまとめ、懸燃器で挟み燃りをかける。十分に燃りがかかったら、試料の真中を二つに折り2本を燃り合わせる。端を粘着テープで止め、全長7cmになるようにする。105℃で60分間前乾燥を行ない、さらにデシケーターで30分以上乾燥する。乾燥したサンプルを所定の酸素濃度に調整し、40秒後、炎の長さを8〜12mmに絞った点火器で上部より着火し、着火後点火器を離す。5cm以上燃えるか、3分以上燃え続けた酸素濃度を調べ、同じ条件で試験を3回繰り返し、限界酸素指数(以下、LOIと称す)とする。

- [0049] (アイロンセット性)

ヘアーアイロンによるカールセットのしやすさ、カール形状の保持性の指標である。フィラメントを180℃に加熱したヘアーアイロンにかいく挟み、3回抜き予熱する。このときのフィラメント間の融着、櫛通り、フィラメントの縮れ、糸切れを目視評価する。つぎに、予熱したフィラメントをヘアーアイロンに巻きつけ、10秒間保持し、アイロンを引き抜く。このときの抜きやすさ(ロッドアウト性)、抜いたときのカールの保持性を目視評価する。

フィラメント間の融着

○:融着なし

△:わずかな融着がある

×:融着あり

縮れ/糸切れ

○:縮れ、糸切れがない

△:わずかに縮れ、糸切れがある

×:縮れ、糸切れがある

ロッドアウト

○:アイロンロッドがスムーズに抜ける

△:アイロンロッドが若干抜け難い

×:アイロンロッドが抜け難い

セツ性

○:カールの形状が維持される

△:わずかにカールの形状が崩れる

×:カールの形状が崩れる

(水分量)

得られた組成物およびペレットの水分量は、カールフィッシャー法水分計を用いて測定した。

[0050] (実施例1〜8)

表1に示す比率の組成物を、水分量100ppm以下に乾燥し、着色用ポリエステルペレットPESM6100 BLACK(大日精化工業(株)製、カーボンブラック含有量30%、ポリエステルは(A)成分に含まれる)2部を添加してドライブレンドし、二軸押出機(日本製鋼所(株)製、TEX44)に供給し、樹脂温度280℃で熔融混練し、ペレット化したのちに、水分量100ppm以下となるように乾燥させた。次いで、熔融紡糸機(シンコーマシナリー(株)製、SV30)を用いて、樹脂温度280℃でノズル径0.5mmφの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金より熔融ポリマーを吐出し、20℃の冷却風により空冷し、100m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸に対し

、85℃に加熱したヒートロールを用いて4倍に延伸し、200℃に加熱したヒートロールを用いて熱処理を行い、30m／分の速度で巻き取り、単繊維繊度が50dtex前後のポリエステル系繊維(マルチフィラメント)を得た。

[0051] [表1]

【表1】

	実施例												比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3				
ホリエチレンテレフタレート*1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
ベンタプロモトルエン*2	16	12			5	5		8							
テトラプロモビスフェノールA*3			15												
2,4,6-トリズ(2,4,6-トリプロモフェニル)-1,3,5-トリアジン*4				15											
1,2-ビス(2,4,6-トリプロモフェニル)エタン*5							5								
ポリ-4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジプロモフェニル)カーボネート*6					10	10	10								
オクタプロモトリメチルフェニルインダン*7								4							
テトラプロモシクロオクタゲン*8									12				4		
エチレンビス(テトラプロモフタリミド)*9												12	8		
Sb ₂ O ₃ *10		4				3									

- *1 カネボウ合繊(株)製、ベルペットEFG-85A、IV=0.85
 *2 マナック(株)製、融点:280~290℃、5%加熱減量温度:250℃
 *3 帝人化成(株)製、融点:178~181℃、5%加熱減量温度:260℃
 *4 第一工業製薬(株)製、融点:230℃、5%加熱減量温度:360℃
 *5 Great Lakes社製、融点:223~228℃、5%加熱減量温度:276℃
 *6 帝人化成(株)製、融点:230~250℃、5%加熱減量温度:444℃
 *7 ブロムケム・フアーイースト社製、融点:218~223℃、5%加熱減量温度:325℃
 *8 Albemarle社製、融点:103℃、5%加熱減量温度:167℃
 *9 Albemarle社製、融点:456℃、5%加熱減量温度:407℃
 *10 日本精鉱(株)製、POTOX-U

[0052] 得られた繊維を用いて、強伸度、透明性、触感、難燃性、アイロンセット性を評価した結果を表2に示す。

[0053] [表2]

【表2】

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3		
織度 (d tex)	51	52	48	49	49	51	52	50	—	48	50		
破断強度 (cN/dtex)	2.4	2.2	2.0	2.4	2.2	2.0	2.3	2.5	—	1.7	1.8		
伸度 (%)	50	45	48	41	48	41	46	44	—	39	43		
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	—	×	△		
触感 (ベタツキ感)	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	×		
難燃性	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	—	○	△		
燃焼性													
LOI (%)	28	32	28	29	28	30	28	30	—	27	32		
融着	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	×		
アイロンセット (180℃)	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○		
縮れ/糸切れ													
ロットアウト	△	△	△	○	○	○	○	○	—	△	×		
セット性	○	○	○	○	○	○	○	○	—	△	△		

[0054] (比較例1～3)

表1に示す比率の組成物を、水分量100ppm以下に乾燥し、実施例と同様にして、単繊維繊度が50dtex前後のポリエステル系繊維(マルチフィラメント)を得た。

[0055] 比較例1については、難燃剤の分解温度が低いため、紡糸加工性が著しく低下し、フィラメントを得ることはできなかった。

[0056] 得られた繊維を用いて、強伸度、透明性、触感、難燃性、アイロンセット性を評価した結果を表2に示す。

[0057] 表2に示したように、比較例に対し、実施例では、触感、アイロンセット性などの低下がなく、融点が160℃～320℃で、5%加熱減量温度が220～450℃である臭素含有難燃剤を、さらには、5%加熱減量温度が220～310℃である臭素含有難燃剤(b1)と5%加熱減量温度が310℃以上である臭素含有難燃剤(b2)の混合物を、熔融混練することにより、良好な難燃性を示すことが確認された。

[0058] 従って、本発明の臭素含有難燃剤を含む組成物を使用した難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維は、従来の人工毛髪用繊維に比べ、ポリエステルの機械的特性、熱的特性を維持したまま、透明性、触感、セット性、難燃性が改善された人工毛髪として有効に用いることが可能となることを確認した。

請求の範囲

- [1] ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなるポリエステル(A)100重量部に対し、融点が160℃～320℃であり、かつ、5%加熱減量温度が220～450℃である臭素含有難燃剤(B)5～30重量部を熔融混練して得られる組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [2] ポリアルキレンテレフタレートが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマーである請求項1記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [3] 臭素含有難燃剤(B)が、5%加熱減量温度が220～310℃である臭素含有難燃剤(b1)と5%加熱減量温度が310～450℃である臭素含有難燃剤(b2)の混合物であり、(b1)と(b2)との混合比(重量比)が20/80～80/20である請求項1または2記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [4] 臭素含有難燃剤(B)が、ヘキサブロモシクロデカン、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモ無水フタル酸、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマー、ポリ-4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジブロモフェニル)カーボネート、1, 2-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)エタン、2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジンおよびビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)スルホンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃剤である、請求項3記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [5] 請求項3記載の(b1)成分が、ヘキサブロモシクロデカン、ジジブロモネオペンチルグリコール、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、エチレンジブロマイド-4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジブロモフェノール)縮合物、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌル酸、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモ無水フタル酸、テトラブロモフタル酸ジアルキル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、1, 2-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)エタンおよび

オクタブロモジフェニルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃剤であり、(b2)成分が、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマー、ポリ-4, 4-イソプロピリデンビス(2, 6-ジブロモフェニル)カーボネート、ペンタブロモベンジルアクリレート重合体、臭素化ポリスチレン、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、2, 4, 6-トリス(2, 4, 6-トリブロモフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、テトラデカブロモジフェニルフェノキシベンゼン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)スルホンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の難燃剤である、難燃性ポリエステル系人工毛髪。

- [6] 前記ポリエステル(A)および臭素含有難燃剤(B)に、さらに、難燃助剤(C)を混合して得られる組成物から形成された、請求項1-5のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [7] 難燃助剤(C)が、三酸化アンチモン化合物、五酸化アンチモン化合物およびアンチモン酸ナトリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項6記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [8] 難燃性ポリエステル系人工毛髪が非捲縮生糸状である、請求項1-7のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [9] 難燃性ポリエステル系人工毛髪が原着されている、請求項1-8のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。
- [10] 難燃性ポリエステル系人工毛髪が単繊維繊維度が10-100dtexである、請求項1-9のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。